

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073681

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/16

C08K 5/00

(21)Application number : 06-232323

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 01.09.1994

(72)Inventor : TOYOSAWA SHINICHI
MASHITA SHIGEHICO
IMAI YASUSHI
MATSUSE TAKAHIRO
WAKANA YUICHIRO
FUKAHORI YOSHIHIDE

(54) ETHYLENE-PROPYLENE-BASED RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low elastic composition uniformly containing a low-molecular material in good retaining properties, having excellent processability and slight oozing out, by blending a polymer network structure consisting essentially of ethylene and propylene with ethylene-propylene-based rubber.

CONSTITUTION: This composition is obtained by blending (A) a polymer network structure which is obtained by mixing (i) $\geq 60\text{wt.}\%$ (especially preferably $90\text{wt.}\%$) of consisting essentially of ethylene and propylene with (ii) a low-molecular material having preferably $\leq 10,000$ number-average molecular weight and composed of a softener, a plasticizer, a tackifier, an oligomer and a lubricant and retains the component (ii) between a three-dimensional continuous network skeleton comprising the component (i) with (B) ethylene-propylene-based rubber in the weight ratio of the component A/B of preferably 0.4-4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73681

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
• C 0 8 L 23/16	LCY			
• C 0 8 K 5/00	KEG			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-232323

(22) 出願日 平成6年(1994)9月1日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 豊澤 真一

埼玉県所沢市荒幡1407-15

(72) 発明者 眞下 成彦

東京都小平市小川東町3-2-6-506

(72) 発明者 今井 康

東京都小平市小川東町3-5-5-820

(72) 発明者 松瀬 貴裕

東京都小平市小川東町3-3-5-209

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

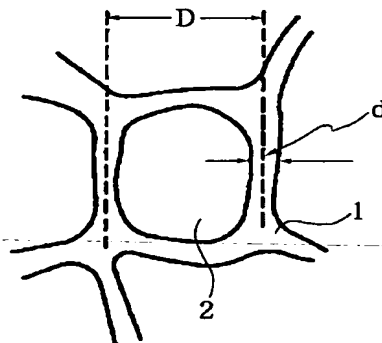
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-プロピレン系ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量以上の共重合体と低分子材料とを混合することによって得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に上記低分子量材料が保持された高分子網状構造体と、(B) エチレン-プロピレン系ゴムとを混合してなることを特徴とするエチレン-プロピレン系ゴム組成物。

【効果】 本発明のエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、低分子量材料を多量に配合できると共に、かつ低分子量材料の保持性が良好であるため、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができ、低弾性率を利用した各種分野に応用が可能である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量以上の共重合体と低分子材料とを混合することによって得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に上記低分子材料が保持された高分子網状構造体と、(B) エチレン-プロピレン系ゴムとを混合してなることを特徴とするエチレン-プロピレン系ゴム組成物。

【請求項2】 (A) 成分と(B)成分との重量比

(A)/(B)が、0.4~4である請求項1記載のエチレン-プロピレン系ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低分子材料を均一にかつ保持性よく含有する低弾性のエチレン-プロピレン系ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、エチレン-プロピレンゴム(EPR)やEPRに第三成分を配合したエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)は、車両用、建材関係、電線、ケーブル等の用途に広く用いられている。

【0003】ところで、従来のEPRやEPDMは、弾性率を下げ、衝撃吸収能を向上させる目的で低分子材料を多量に混合することが行われる場合があるが、低分子材料を多量に混合したエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、低分子材料を均一に分散させることが困難である上、低分子材料の保持性が弱い低分子材料がブリードし易く、このため目的とする低弾性率のものを得ることはできなかった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低分子材料が均一に分散し、かつ低分子材料を良好に保持して低分子材料のブリードが可及的に少ないエチレン-プロピレン系ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量以上の共重合体と低分子材料とを混合して該共重合体で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体とエチレン-プロピレン系ゴムとを混合することにより、得られたエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、例えば低分子材料が組成物全体の50重量%程度と高配合されていても、低分子材料が均一に組成物中に分散し、しかもほとんどブリードせず、このため極めて低弾性率であることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】従って、本発明は、(A) エチレンとプロ

2

ピレンとを主成分とするエチレン含有量が60重量以上の共重合体と低分子材料とを混合することによって得られ、上記共重合体よりなる三次元連続網状骨格間に上記低分子材料が保持された高分子網状構造体と、(B) エチレン-プロピレン系ゴムとを混合してなることを特徴とするエチレン-プロピレン系ゴム組成物を提供する。

【0007】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明のエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、上述したように(A)高分子網状構造体と、(B)エチレン-プロピレン系ゴムとを混合してなるものである。

【0008】この高分子網状構造体は、(イ)エチレンとプロピレンとを主成分とする共重合体と(ロ)低分子材料とを(イ)成分の共重合体の含有量が好ましくは30重量%以下の割合となるように混合して得ることができる。

【0009】かかる共重合体は、エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン-プロピレン系ゴム(EPR)であり、エチレン含有量が60重量%以上である必要がある。エチレン含有量が60重量%未満では高分子網状構造体の物性に劣る。好ましくは65重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であるが、その上限は95重量%、特に90重量%であることが好ましい。また、三次元連続網状骨格は、結晶構造、凝集構造等の硬質ブロック部分と、アモルファス構造などの軟質ブロック部分とを一緒に持ち合わせていることが好ましく、このためEPRの結晶化度は3%以上、好ましくは5%以上、最も好ましくは8%以上であることが好ましいが、その上限は60%、特に50%であることが好ましい。

更に、エチレンのブロック性を表すポリエチレン部の融点(T_m)は、示差走査熱量測定法(DSC)で25℃以上、好ましくは30℃以上、更に好ましくは35℃以上とすることが望ましい。なお、共重合体の数平均分子量は、20000以上、好ましくは30000以上、更に好ましくは40000以上とすることがよい。

【0010】上記共重合体は、必要によりエチレンとプロピレン以外の共重合成分を含んでいても良い。この共重合成分としては、例えば1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデン・ノルボルネン等が挙げられ、エチレン、プロピレンにこれら第三成分を配合して、EPDMとしてもよい。この場合、第三成分の含有量は共重合体全体の1~15重量%、好ましくは3~10重量%とすることが望ましい。

【0011】更に、本発明にかかる三次元連続網状骨格は、上記EPR、EPDMを例えば水酸基などの親水基や、ニトロ基等の親油基をつけて変性し、その特性を変えることも用途によっては有効である。

【0012】このような共重合体から構成される三次元連続網状骨格は、図1に示すようなミクロ構造を有す

3

る。なお、図1において、1は上記共重合体からなる三次元連続網状骨格、2は内部連通空間であり、この内部連通空間2内に後述する低分子材料が保持される。ここで、図1において、骨格1の平均径dは8 μ m以下、好ましくは0.5 \sim 5 μ mの範囲、またセルの平均径Dは80 μ m以下、好ましくは1 \sim 50 μ mの範囲であるものが望ましい。更に、空孔率は40%以上、好ましくは50 \sim 95%の範囲であることが望ましい。

【0013】一方、上記内部連通空間内に保持される低分子材料としては、固体でも液体でもよく、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は20000未満であり、好ましくは10000以下、更に5000以下であるものがよい。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

①軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系などの各種ゴム用、或いは樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油などが挙げられる。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、菜種油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、もろう、バインオイル、オリーブ油など。

②可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、その他プラスチック用可塑剤、又はフタレート系、アジベート系、セバケート系、フォスフェート系、ポリエーテル系、ポリエステル系などのNBR用可塑剤。

③粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノールテルピン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイヤー）。

④オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ポリクロロブレン等）、シリコン系オリゴマー、ポリ- α -オレフィン等の各種オリゴマー。

⑤滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹸、混合系滑剤等の各種滑剤。

【0014】その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコンオイル、フォスファゼン等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、

4

魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルトなどの乳製品、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、あるいは種々の薬効成分、土壌改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液なども用いることができる。

【0015】本発明の高分子網状構造体は、上述したようにエチレン-プロピレン系共重合体で構成された三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に低分子材料が保持されているものであるが、この場合、できる限り少量の共重合体によって三次元連続網状骨格を形成することが望ましい。

【0016】ここで、三次元連続網状骨格を構成する共重合体の量をA、低分子材料の量をBとしたとき、共重合体の重量分率 $\left[\frac{A}{A+B} \times 100 \right]$ が、30%以下、好ましくは7 \sim 25%以下であることが望ましい。

【0017】本発明の高分子網状構造体は、上述した所定量のエチレン-プロピレン系共重合体と低分子材料及び必要に応じてその他の成分を、該共重合体が三次元連続網状骨格構造を形成しうる混合条件にて混合することにより得ることができる。

【0018】具体的には、高剪断型混合機などの高速攪拌機を用い、攪拌速度を300rpm以上、好ましくは500rpm以上、更に好ましくは1000rpm以上として混合することが推奨される。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合した場合では、目的とするエチレン-プロピレン系共重合体の均一な三次元連続網状骨格構造を得ることは困難である。また、混合温度は100 \sim 250 $^{\circ}$ C、好ましくは150 \sim 200 $^{\circ}$ Cの範囲が望ましく、混合時間は1 \sim 120分、好ましくは2 \sim 90分程度がよい。

【0019】なお、上述した混合を行った後、硫黄や有機過酸化化物等の加硫剤を混合するか、あるいは電子線照射などの方法で架橋を行うことができる。

【0020】このようにして得られる高分子網状構造体は、網目の詰まったエチレン-プロピレン系共重合体の三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に上述した低分子材料が保持された構造を有するものである。

【0021】本発明のエチレン-プロピレン系組成物の一方の成分であるエチレン-プロピレン系ゴムとしては、上記したものと同様のEPR、更にEPDMを用いることができる。即ち、エチレン含有量、結晶化度、 T_m 、数平均分子量が上記と同様であるものを用いることが好ましい。

【0022】上述した（A）成分の高分子網状構造体と（B）成分のエチレン-プロピレン系ゴムの混合比は、（A）/（B）の重量比が0.3 \sim 8、好ましくは0.

10

20

30

40

50

5

35～6、更に好ましくは0.4～4の範囲とすることがよく、これにより広い範囲で弾性率をコントロールすることができる。(A)成分の高分子網状構造体の比率が高すぎると、得られるゴム組成物のゴムとしての機能が損なわれる場合があり、一方、低すぎると目的とする。低弾性率のゴム組成物が得られない場合がある。

【0023】(A)成分と(B)成分の混合方法は、特に制限されず、例えば一般のロール、ニーダー、ミキサー、パンバリーミキサー等で容易にブレンドすることができる。この場合、混合の温度は、30～120℃、好ましくは40～100℃の範囲、混合時間は1～40分、好ましくは2～30分の条件を採用することができる。

【0024】また、本発明のエチレン-プロピレン系ゴム組成物には、(A)成分と(B)成分以外に、混合の際に、上記エチレン-プロピレン共重合体と低分子材料以外に、必要に応じて更に、次のような充填剤を配合してもよい。即ち、クレイ、珪藻土、カーボンブラック、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填剤、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミック粉、粒状乃至粉末ポリマー等の粒状乃至粉末状固体充填剤、その他各種の天然又は人工の短繊維、長繊維(例えば、わら、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等)などを配合することができる。

【0025】本発明のエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、多量の液体のような低分子材料を保持することが可能であるため弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができる。このため本組成物は幅広い産業分野、特に家電、スポーツ用品、産業機器、精密機器、輸送機器、建築、土木、医療、レジャー等の分野における商品の提供が可能である。例えば、防振・制振・緩衝材として、シール材、バックリング、ガスケット、グロメット等の固定部材、マウント、ホルダー、インシュレーター等の支持部材、ストッパー、クッション、バンパー等の緩衝部材が挙げられる。更に、衝撃吸収材としてグラ

6

ブ、ミット、ゴルフクラブ、テニスラケット等のスポーツ用品、靴中底用、各種玩具、オーディオ機器、電子・電気機器、あるいはベッド、椅子、特に長時間同じ姿勢を続ける医療用ベッド、理容用・美容用ベッド、観劇用椅子、さらには振動を受ける車両用材料として好適に用いられる。

【0026】また、義足、義手、ロボット、心電図測定用電極材、低周波治療器用電極材などの医療機器にも用いることができる。更に、超低硬度ゴムとしてOA機器用、免震ゴム、防振ゴム、さらにはレース用タイヤなどにも用いることができる。その他、低硬度プラスチックとして各種の成形材料にも用いることができる。更に、低分子材料の外部への放出のコントロールが可能であるため、芳香剤、医療用剤、機能材などの放出性を利用した各種徐放性材料にも用いられる。特に、紙(紙以外の薄葉体状物を含む)送りゴムロール、例えば複写機、プリンター等のOA機器や現金自動取引装置(ATM)、両替機、計数機、自動販売機、キャッシュディスペンサー(CD)等の各種送りロールに適している。

【0027】

【発明の効果】本発明のエチレン-プロピレン系ゴム組成物は、低分子量材料を多量に配合できると共に、かつ低分子量材料の保持性が良好であるため、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができ、低弾性率を利用した各種分野に応用が可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0029】[実施例1～3、比較例]表1に示した組成、配合で高分子網状構造体を作成し(比較例は低分子量材料のみ)、これと同表に示すEPDMを同表に示す混合比で混合して、エチレン-プロピレン系ゴム組成物を得た。

【0030】

【表1】

10

20

30

		実 施 例			比較例
		1	2	3	
高 分 子 網 状 構 造 体	高 分 子 材 料	EPR	EPR	EPR	-
	数 平 均 分 子 量	26万	26万	26万	-
	エチレン含有量 (%)	74	78	74	-
	低 分 子 材 料	ポリブテン	パラフィン油	ナフテン油	ナフテン油
	EPR 混 合 率 (wt%)	20	15	10	-
E P D M		(1)	(1)	(2)	(1)
高 分 子 網 状 構 造 体 E P D M の 重 量 比		1/1	2/1	1/1	1/1

EPDM (1) : ノーデル1040 (分子量22万)

EPDM (2) : JSR製EP33 (分子量25万)

【0031】実施例で得られたエチレン-プロピレンゴム組成物は、加工性が良好であると共に、滲みだしが非常に少ない加硫ゴムであった。

【0032】これに対して、比較例で得られたエチレン-プロピレンゴム組成物は、加工性が不良であると共に、滲みだしが非常に大きいものであった。

*【図面の簡単な説明】

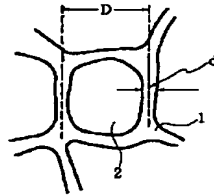
【図1】本発明の網状構造体のセル構造を示す概略図である。

【符号の説明】

1 三次元連続網状構造

* 2 内部連通空間

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 若菜 裕一郎

東京都小平市小川東町3-5-5-763

(72)発明者 深堀 美英

東京都八王子市散田町2-9-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.